

540, 842

(12)特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2004 年 7 月 22 日 (22.07.2004)

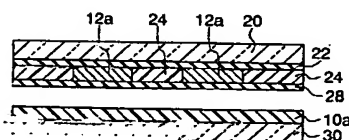
PCT

(10) 国際公開番号
WO 2004/061879 A1

- (51) 国際特許分類: H01G 4/30, 4/12 (MUROSAWA, Shogo) [JP/JP]; 〒103-8272 東京都中央区日本橋一丁目13番1号 TDK株式会社内 Tokyo (JP). 佐藤 茂樹 (SATO, Shigeki) [JP/JP]; 〒103-8272 東京都中央区日本橋一丁目13番1号 TDK株式会社内 Tokyo (JP). 野村 武史 (NOMURA, Takeshi) [JP/JP]; 〒103-8272 東京都中央区日本橋一丁目13番1号 TDK株式会社内 Tokyo (JP).
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2003/017010
- (22) 国際出願日: 2003 年 12 月 26 日 (26.12.2003)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ: 特願 2002-378811 2002 年 12 月 27 日 (27.12.2002) JP (74) 代理人: 前田 均, 外 (MAEDA, Hitoshi et al.); 〒101-0064 東京都千代田区猿樂町2丁目1番1号 桐山ビル 2 階 前田・西出国際特許事務所 Tokyo (JP).
- (81) 指定国 (国内): CN, JP, KR, US.
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): TDK 株式会社 (TDK CORPORATION) [JP/JP]; 〒103-8272 東京都中央区日本橋一丁目13番1号 Tokyo (JP). 添付公開書類: 国際調査報告書
- (72) 発明者: および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 室澤 尚吾
- 2 文字コード及び他の略語については、定期発行される各 PCT ガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: METHOD FOR MANUFACTURING ELECTRONIC PART HAVING INTERNAL ELECTRODE

(57) 要約: 内部電極を持つ電子部品の製造方法



(57) Abstract: A release layer (22) is formed on the surface of a first supporting sheet (20). An electrode layer (12a) is then formed on the surface of the release layer (22). When the electrode layer (12a) is adhered to a surface of a green sheet (10a) by pressing the electrode layer (12a) onto the surface of the green sheet (10a), an adhesive layer (28) is formed on the surface of the electrode layer (12a) or that of the green sheet (10a) by a transfer method. Consequently, the dry electrode layer can be easily transferred onto the surface of the green sheet highly precisely without breaking or deforming the green sheet and without allowing a component of the adhesive layer to permeate into the electrode layer or the green sheet. Since separation of the supporting sheet is very easy, a multilayer ceramic capacitor can be produced at low cost.

[続葉有]

BEST AVAILABLE COPY

WO 2004/061879 A1



(57) 要約:

第1支持シート20の表面に、剥離層22を形成する。次に、剥離層22の表面に電極層12aを形成する。電極層12aを、グリーンシート10aの表面に押し付け、電極層12aをグリーンシート10aの表面に接着する際に、電極層12aの表面またはグリーンシート10aの表面に、接着層28を転写法により形成する。グリーンシートが破壊または変形されることなく、しかも接着層の成分が電極層またはグリーンシートに染み込むことなく、グリーンシートの表面に高精度に乾式タイプの電極層を容易且つ高精度に転写することが可能となる。また、支持シートの剥離が極めて容易であり、積層セラミックコンデンサの製造コストが安価になる。

明 細 書

内部電極を持つ電子部品の製造方法

技術分野

【0001】

本発明は、たとえば積層セラミックコンデンサなどの内部電極を持つ電子部品の製造方法に関する。

背景技術

【0002】

近年、各種電子機器の小型化により、電子機器の内部に装着される電子部品の小型化および高性能化が進んでいる。電子部品の一つとして、積層セラミックコンデンサがあり、この積層セラミックコンデンサも小型化および高性能化が求められている。

【0003】

この積層セラミックコンデンサの小型化および高容量化を進めるために、誘電体層の薄層化が強く求められている。最近では、誘電体グリーンシートの厚みが数 μm 以下になってきた。

【0004】

セラミックグリーンシートを製造するには、通常、まずセラミック粉末、バインダ（アクリル系樹脂、ブチラール系樹脂など）、可塑剤および有機溶剤（トルエン、アルコール、MEKなど）からなるセラミック塗料を準備する。次に、このセラミック塗料を、ドクターブレード法などを用いてPETなどのキャリアシート上に塗布し、加熱乾燥させて製造する。

【0005】

また、近年、セラミック粉末とバインダが溶媒に混合されたセラミック懸濁液を準備し、この懸濁液を押出成形して得られるフィルム状成形体を二軸延伸して製造することも検討されている。

【0006】

前述のセラミックグリーンシートを用いて、積層セラミックコンデンサを製造する方法を具体的に説明すると、セラミックグリーンシート上に、金属粉末とバインダを含む内部電極用導電性ペーストを所定パターンで印刷し、乾燥させて内部電極パターンを形成する。次に、前記セラミックグリーンシートからキャリアシートを剥離し、これらを複数、積層したものをチップ状に切断してグリーンチップとする。次に、このグリーンチップを焼成した後、外部電極を形成して製造する。

【0007】

ところが、きわめて薄いセラミックグリーンシートに内部電極用ペーストを印刷する場合に、内部電極用ペースト中の溶剤がセラミックグリーンシートのバインダ成分を溶解または膨潤させるという不具合がある。また、グリーンシート中に内部電極用ペーストが染み込むという不具合もある。これらの不具合は、短絡不良の発生原因となる場合が多い。

【0008】

このような不具合を解消するために、文献1～3（特開昭63-51616号公報、特開平3-250612号公報、特開平7-312326号公報）では、内部電極パターンを支持体シートに形成した後に乾燥させ、乾式タイプの電極パターンを別に準備している。この乾式タイプの電極パターンを、各セラミックグリーンシートの表面、あるいはセラミックグリーンシートの積層体の表面に転写する内部電極パターン転写法が提案されている。

【0009】

ところが、これらの文献1および2に示す技術では、支持フィルム上に電極パターンを印刷により形成し、熱転写することになっているが、電極パターンを支持フィルムから剥離することが難しいという課題を有する。

【0010】

また、セラミックグリーンシートは、通常、積層工程における剥離性や転写性を考慮して、グリーンシートを構成する誘電体ペーストに剥離剤が添加されたり、グリーンシートが形成される支持シート上に剥離剤がコーティングされる。したがって、セラミックグリーンシートが特に薄い場合に、支持シート上で、セラミ

ックグリーンシートは、その強度が非常に弱く、脆い状態になっている。または、支持シート上で、セラミックグリーンシートは、支持シートから位置ズレし易くなっている。そのため、乾式タイプの電極パターンを、グリーンシートの表面に高精度で転写することは、きわめて困難であり、転写工程において、セラミックグリーンシートが部分的に破壊されてしまうこともある。

【0011】

また、文献3に示す技術では、乾式タイプの電極パターンが形成される支持シートに剥離層を形成する際に、電極パターンのハジキなどを防止するために、電極パターン形成専用層および裏写り防止層などが形成される。この方法では、グリーンシートの表面への電極パターンの転写が容易になると期待されているが、十分なものではなく、支持シートの製造コストが増大するという課題を持つ。

【0012】

また、これらの従来技術に係る転写法では、電極パターン層をグリーンシートの表面に転写するために、高い圧力と熱を必要とし、このためにグリーンシート、電極層および支持シートの変形が起こりやすく、積層時に実用に供することができないものとなったり、グリーンシートの破壊により、短絡不良を引き起こす可能性がある。

【0013】

また、グリーンシートと電極層とを接着する際に、それぞれを支持する二枚の支持シートのいずれかを選択的に剥がすことが困難であった。

【0014】

なお、電極層の転写を容易にするために、電極層またはグリーンシートの表面に接着層を形成することも考えられる。ところが、電極層またはグリーンシートの表面に接着層をダイレクトに塗布法などで形成すると、接着層の成分が電極層またはグリーンシートに染み込む。そのため、接着層としての機能を果たすことが困難であると共に、電極層またはグリーンシートの組成に悪影響を与えるおそれがある。

発明の開示

【0015】

本発明は、このような実状に鑑みてなされ、グリーンシートが破壊または変形されることなく、しかも接着層の成分が電極層またはグリーンシートに染み込むことなく、グリーンシートの表面に高精度に乾式タイプの電極層を容易且つ高精度に転写することが可能であり、しかも支持シートの剥離が極めて容易であり、コストが安価な内部電極を持つ電子部品の製造方法を提供することを目的とする。

【0016】

本発明者は、上記目的を達成するために鋭意検討した結果、電極層またはグリーンシートの表面に、転写法により接着層を形成することで、接着層の厚みを薄くすることが可能であり、しかも、接着層の成分が電極層またはグリーンシートに染み込むことなく、本発明の目的を達成することができることを見出し、本発明を完成させるに至った。

【0017】

すなわち、本発明に係る内部電極を持つ電子部品の製造方法は、
第1支持シートの表面に、剥離層を形成する工程と、
前記剥離層の表面に電極層を形成する工程と、
前記電極層を、グリーンシートの表面に押し付け、前記電極層を前記グリーンシートの表面に接着する工程と、
前記電極層が接着されたグリーンシートを積層し、グリーンチップを形成する工程と、
前記グリーンチップを焼成する工程と、を有する内部電極を持つ電子部品の製造方法であって、
前記電極層を、前記グリーンシートの表面に押し付ける前に、前記電極層の表面または前記グリーンシートの表面に、接着層を転写法により形成することを特徴とする。

【0018】

好ましくは、前記グリーンシートは、第2支持シートの表面に剥離可能に形成され、前記グリーンシートの表面に前記電極層が接着された後には、前記第2支持シートは、前記グリーンシートの表面から剥離される。

【0019】

好ましくは、前記接着層は、最初に第3支持シートの表面に剥離可能に形成され、好ましくは乾燥後に、前記グリーンシートの表面または前記電極層の表面に押し付けられて接着される。

【0020】

本発明に係る内部電極を持つ電子部品の製造方法では、電極層またはグリーンシートの表面に、転写法により接着層を形成し、その接着層を介して、電極層をグリーンシートの表面に接着する。接着層を形成することで、電極層をグリーンシートの表面に接着させて転写する際に、高い圧力や熱が不要となり、より低圧および低温での接着が可能になる。したがって、グリーンシートが極めて薄い場合でも、グリーンシートが破壊されることはなくなり、内部電極付きのグリーンシートを良好に積層することができ、短絡不良なども発生しない。

【0021】

また、たとえば接着層の接着力を、剥離層の粘着力よりも強くし、しかも、剥離層の粘着力を、グリーンシートと支持シートとの粘着力よりも強くすることなどにより、グリーンシート側の支持シートを選択的に容易に剥離することができる。

【0022】

さらに、本発明によれば、電極層またはグリーンシートの表面に接着層をダイレクトに塗布法などで形成せずに、転写法により形成することから、接着層の成分が電極層またはグリーンシートに染み込むことがないと共に、極めて薄い接着層の形成が可能になる。たとえば接着層の厚みは、 $0.02 \sim 0.3 \mu\text{m}$ 程度にすることができる。接着層の厚みは薄くとも、接着層の成分が電極層またはグリーンシートに染み込むことがないことから、接着力は十分であり、しかも、電極層またはグリーンシートの組成に悪影響を与えるおそれがない。

【0023】

好ましくは、前記グリーンチップを形成するために、前記電極層が接着されたグリーンシートの反電極層側表面に、転写法により形成された接着層を介して、接着すべき別の電極層を押し付けて電極層を接着し、その電極層を、転写法により形成された接着層を介して、別のグリーンシートに押し付けて接着することを

繰り返す。

【0024】

あるいは、前記グリーンチップを形成するために、前記電極層が接着されたグリーンシートの電極層側表面に、転写法により形成された接着層を介して、接着すべき別のグリーンシートを押し付けてグリーンシートを接着し、そのグリーンシートに、転写法により形成された接着層を介して、別の電極層を押し付けて接着することを繰り返しても良い。

【0025】

このような工程を繰り返すことで、多層の積層セラミックコンデンサなどの電子部品の製造が容易に行える。

【0026】

好ましくは、接着層の厚みは、 $0.02 \sim 0.3 \mu\text{m}$ である。接着層の厚みが薄すぎると、グリーンシート表面の凹凸よりも接着層の厚みが小さくなり、接着性が著しく低下する傾向にある。また、接着層の厚みが厚すぎると、その接着層の厚みに依存して焼結後の素子本体の内部に隙間ができやすく、その体積分の静電容量が著しく低下する傾向にある。

【0027】

好ましくは、前記剥離層の表面に前記電極層が所定パターンで形成され、電極層が形成されていない剥離層の表面には、前記電極層と実質的に同じ厚みの余白パターン層が形成される。好ましくは、前記余白パターン層が、前記グリーンシートを構成する誘電体と実質的に同じ誘電体を含む。また、好ましくは、前記余白パターン層が、前記グリーンシートと実質的に同じバインダを含む。

【0028】

余白パターン層を形成することで、所定パターンの電極層による表面の段差が解消される。そのため、グリーンシートを多数積層した後に焼成前に加圧しても、積層体の外面が平面に保たれると共に、電極層が平面方向に位置ズレすることなく、しかも、グリーンシートを突き破り短絡の原因などになることもない。

【0029】

好ましくは、前記剥離層は、前記グリーンシートを構成する誘電体と実質的に

同じ誘電体組成物を含む。その場合には、電極層の表面に剥離層が付着して残っていたとしても、その残存している剥離層が問題になることはない。なぜなら、その残存している剥離層は、グリーンシートに比較して十分薄く、しかも、グリーンシートを構成する誘電体と同じ誘電体を含むので、グリーンシートと積層されて同時に焼成されたとしても、グリーンシートと同じように誘電体層の一部となるからである。

【0030】

好ましくは、前記剥離層は、前記グリーンシートに含まれるバインダ樹脂と実質的に同じバインダ樹脂を含む。また、好ましくは、前記接着層は、前記グリーンシートに含まれるバインダ樹脂と実質的に同じバインダ樹脂を含む。また、好ましくは、前記電極層は、前記グリーンシートに含まれるバインダ樹脂と実質的に同じバインダ樹脂を含む。

【0031】

このように同じバインダ樹脂とすることで、二種類以上のバインダ樹脂を用いた場合に比べ、より強固な接着力を得ることができる。

【0032】

しかも、好ましくは、前記バインダ樹脂が、ブチラール系樹脂を一部に含む、あるいはブチラール系樹脂のみで構成される。バインダ樹脂を特定のブチラール系樹脂とすることで、グリーンシートの薄膜化が可能になると共に、低圧で良好に接着することができる。

【0033】

また、剥離層、接着層、電極層およびグリーンシートには、バインダ樹脂と共に、可塑剤が含まれても良く、可塑剤は、バインダ樹脂100質量部に対して、好ましくは25～100質量部含まれる。

【0034】

好ましくは、前記グリーンシートの厚みが3 μ m以下である。本発明では、3 μ m以下の厚みのグリーンシートでも、良好に積層することができる。

【0035】

好ましくは、前記剥離層の厚みが前記電極層の厚み以下である。剥離層の厚み

は、電極層の厚みの好ましくは60%以下の厚み、さらに好ましくは30%以下に設定する。剥離層の厚みの下限は、剥離層に使用可能な誘電体原料の粒径などにより決定され、好ましくは、0.05～0.01mmである。

【0036】

好ましくは、前記電極層を前記グリーンシートの表面に接着する際の圧力が0.2～1.5MPa、さらに好ましくは0.2～6MPa、特に好ましくは1～3MPaである。また、加圧時の温度は、好ましくは40～100℃程度、さらに好ましくは90℃以下である。さらに、グリーンシートの支持シートが有機フィルムの場合には、その有機フィルムのガラス転移温度以下であることが好ましい。

【0037】

加圧温度が低すぎると、転写が困難になる傾向にあり、高すぎると、支持シートが熱変形するおそれがあり、高精度で所定パターンの電極層をグリーンシートに転写することが困難になる。また、加圧力が小さすぎると、転写が困難になるおそれがあり、加圧力が高すぎると、グリーンシートが破壊させるおそれが高まり好ましくない。特に、グリーンシートの厚みが薄い場合には、低い加圧力で電極層をグリーンシートの表面に接着できることが好ましい。なお、加圧は、一對のロールによる加圧が好ましい。

【0038】

本発明では、好ましくは、前記剥離層の表面に、前記電極層を、電極ペーストを用いる厚膜法により形成する。厚膜法としては、特に限定されないが、スクリーン印刷などが例示される。なお、前記剥離層の表面に、薄膜法により成膜しても良い。薄膜法としては、特に限定されないが、スパッタリング法、真空蒸着法、CVD法などが例示される。

【0039】

これらの薄膜法で電極層を成膜する場合には、真空下におけるバインダおよび可塑剤成分の蒸発が生じると共に、スパッタ粒子や蒸発粒子のために、第1支持シートの表面の剥離層にダメージを受けることになる。しかしながら、このことは、剥離層の強度を弱める方向に作用するのみで、電極層をグリーンシートの表面に転写するので都合がよい。

【0040】

なお、本発明において、グリーンシートの材質および製造方法などは、特に限定されず、ドクターブレード法により成形されるセラミックグリーンシート、押出成形されたフィルムを二軸延伸して得られる多孔質のセラミックグリーンシートなどであっても良い。

【0041】

また、本発明において、電極層とは、焼成後に内部電極層となる電極ペースト膜を含む概念で用いる。

図面の簡単な説明

【0042】

以下、本発明を、図面に示す実施形態に基づき説明する。ここにおいて、図1は本発明の一実施形態に係る積層セラミックコンデンサの概略断面図、図2A～図2Cおよび図3A～図3Cは電極層の転写方法を示す要部断面図、図4A～図4C、図5A～図5Cおよび図6A～図6Cは電極層が接着されたグリーンシートの積層方法を示す要部断面図である。

発明を実施するための最良の態様

【0043】

以下、本発明を図面に示す実施例に基づき詳細に説明する。

【0044】

まず、本発明に係る方法により製造される電子部品の一実施形態として、積層セラミックコンデンサの全体構成について説明する。

【0045】

図1に示すように、本実施形態に係る積層セラミックコンデンサ2は、コンデンサ素体4と、第1端子電極6と第2端子電極8とを有する。コンデンサ素体4は誘電体層10と、内部電極層12とを有し、誘電体層10の間に、これらの内部電極層12が交互に積層してある。交互に積層される一方の内部電極層12は、コンデンサ素体4の一方の端部の外側に形成してある第1端子電極6の内側に対して電気的に接続してある。また、互に積層される他方の内部電極層12は、コンデンサ素体4の他方の端部の外側に形成してある第2端子電極8の内側

に対して電氣的に接続してある。

【0046】

本実施形態では、内部電極層12は、後で詳細に説明するように、図2～図6に示すように、電極層12aをセラミックグリーンシート10aに転写して形成され、電極層12aと同じ材質で構成されるが、その厚みは、焼成による水平方向の収縮分だけ電極層12aよりも厚くなる。

【0047】

誘電体層10の材質は、特に限定されず、たとえばチタン酸カルシウム、チタン酸ストロンチウムおよび／またはチタン酸バリウムなどの誘電体材料で構成される。各誘電体層10の厚みは、特に限定されないが、数 μm ～数百 μm のものが一般的である。特に本実施形態では、好ましくは5 μm 以下、より好ましくは3 μm 以下に薄層化されている。

【0048】

端子電極6および8の材質も特に限定されないが、通常、銅や銅合金、ニッケルやニッケル合金などが用いられるが、銀や銀とパラジウムの合金なども使用することができる。端子電極6および8の厚みも特に限定されないが、通常10～50 μm 程度である。

【0049】

積層セラミックコンデンサ2の形状やサイズは、目的や用途に応じて適宜決定すればよい。積層セラミックコンデンサ2が直方体形状の場合は、通常、縦(0.6～5.6mm、好ましくは0.6～3.2mm)×横(0.3～5.0mm、好ましくは0.3～1.6mm)×厚み(0.1～1.9mm、好ましくは0.3～1.6mm)程度である。

【0050】

次に、本実施形態に係る積層セラミックコンデンサ2の製造方法の一例を説明する。

【0051】

(1) まず、焼成後に図1に示す誘電体層10を構成することになるセラミックグリーンシートを製造するために、誘電体ペーストを準備する。

【0052】

誘電体ペーストは、通常、誘電体原料と有機ビヒクルとを混練して得られた有機溶剤系ペースト、または水系ペーストで構成される。

【0053】

誘電体原料としては、複合酸化物や酸化物となる各種化合物、たとえば炭酸塩、硝酸塩、水酸化物、有機金属化合物などから適宜選択され、混合して用いることができる。誘電体原料は、通常、平均粒子径が0.1～3.0 μm 程度の粉末として用いられる。なお、きわめて薄いグリーンシートを形成するためには、グリーンシート厚みよりも細かい粉末を使用することが望ましい。

【0054】

有機ビヒクルとは、バインダを有機溶剤中に溶解したものである。有機ビヒクルに用いられるバインダとしては、特に限定されず、エチルセルロース、ポリビニルブチラール、アクリル樹脂などの通常の各種バインダが用いられるが、好ましくはポリビニルブチラールなどのブチラール系樹脂が用いられる。

【0055】

また、有機ビヒクルに用いられる有機溶剤も特に限定されず、テルピネオール、ブチルカルビトール、アセトン、トルエンなどの有機溶剤が用いられる。また、水系ペーストにおけるビヒクルは、水に水溶性バインダを溶解させたものである。水溶性バインダとしては特に限定されず、ポリビニルアルコール、メチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、水溶性アクリル樹脂、エマルジョンなどが用いられる。誘電体ペースト中の各成分の含有量は特に限定されず、通常の含有量、たとえばバインダは1～5質量%程度、溶剤（または水）は10～50質量%程度とすればよい。

【0056】

誘電体ペースト中には、必要に応じて各種分散剤、可塑剤、誘電体、ガラスフリット、絶縁体などから選択される添加物が含有されても良い。ただし、これらの総含有量は、10質量%以下とすることが望ましい。バインダ樹脂として、ブチラール系樹脂を用いる場合には、可塑剤は、バインダ樹脂100質量部に対して25～100質量部の含有量であることが好ましい。可塑剤が少なすぎると、

グリーンシートが脆くなる傾向にあり、多すぎると、可塑剤が滲み出し、取り扱いが困難である。

【0057】

そして、この誘電体ペーストを用いて、ドクターブレード法などにより、図3Aに示すように、第2支持シートとしてのキャリアシート30上に、好ましくは0.5～30 μ m、より好ましくは0.5～10 μ m程度の厚みで、グリーンシート10aを形成する。グリーンシート10aは、キャリアシート30に形成された後に乾燥される。グリーンシート10aの乾燥温度は、好ましくは50～100 $^{\circ}$ Cであり、乾燥時間は、好ましくは1～20分である。乾燥後のグリーンシート10aの厚みは、乾燥前に比較して、5～25%の厚みに収縮する。

【0058】

(2) 上記のキャリアシート30とは別に、図2Aに示すように、第1支持シートとしてのキャリアシート20を準備し、その上に、剥離層22を形成し、その上に、所定パターンの電極層12aを形成し、その前後に、その電極層12aが形成されていない剥離層22の表面に、電極層12aと実質的に同じ厚みの余白パターン層24を形成する。

【0059】

キャリアシート20および30としては、たとえばPETフィルムなどが用いられ、剥離性を改善するために、シリコンなどがコーティングしてあるものが好ましい。これらのキャリアシート20および30の厚みは、特に限定されないが、好ましくは、5～100 μ mである。これらのキャリアシート20および30の厚みは、同じでも異なっても良い。

【0060】

剥離層22は、好ましくは図3Aに示すグリーンシート10aを構成する誘電体と同じ誘電体粒子を含む。また、その剥離層22は、誘電体粒子以外に、バインダと、可塑剤と、任意成分として剥離剤とを含む。誘電体粒子の粒径は、グリーンシートに含まれる誘電体粒子の粒径と同じでも良いか、より小さいことが好ましい。

【0061】

本実施形態では、剥離層 2 2 の厚み t_2 は、電極層 1 2 a の厚み以下の厚みであることが好ましく、好ましくは 60% 以下の厚み、さらに好ましくは 30% 以下に設定する。

【0062】

剥離層 2 2 の塗布方法としては、特に限定されないが、きわめて薄く形成する必要があるために、たとえばワイヤーバーコーターを用いる塗布方法が好ましい。なお、剥離層の厚みの調整は、異なるワイヤー径のワイヤーバーコーターを選択することで行うことができる。すなわち、剥離層の塗布厚みを薄くするためには、ワイヤー径の小さいものを選択すれば良く、逆に厚く形成するためには、太いワイヤー径のものを選択すればよい。剥離層 2 2 は、塗布後に乾燥される。乾燥温度は、好ましくは、50～100℃であり、乾燥時間は、好ましくは1～10分である。

【0063】

剥離層 2 2 のためのバインダとしては、たとえば、アクリル樹脂、ポリビニルブチラール、ポリビニルアセタール、ポリビニルアルコール、ポリオレフィン、ポリウレタン、ポリスチレン、または、これらの共重合体からなる有機質、またはエマルジョンで構成される。剥離層 2 2 に含まれるバインダは、グリーンシート 1 0 a に含まれるバインダと同じでも異なっても良いが同じであることが好ましい。

【0064】

剥離層 2 2 のための可塑剤としては、特に限定されないが、たとえばフタル酸エステル、アジピン酸、リン酸エステル、グリコール類などが例示される。剥離層 2 2 に含まれる可塑剤は、グリーンシート 1 0 a に含まれる可塑剤と同じでも異なっても良い。

【0065】

剥離層 2 2 のための剥離剤としては、特に限定されないが、たとえばパラフィン、ワックス、シリコン油などが例示される。剥離層 2 2 に含まれる剥離剤は、グリーンシート 1 0 a に含まれる剥離剤と同じでも異なっても良い。

【0066】

バインダは、剥離層 22 中に、誘電体粒子 100 質量部に対して、好ましくは 2.5 ~ 200 質量部、さらに好ましくは 5 ~ 30 質量部、特に好ましくは 8 ~ 30 質量部程度で含まれる。

【0067】

可塑剤は、剥離層 22 中に、バインダ 100 質量部に対して、0 ~ 200 質量部、好ましくは 20 ~ 200 質量部、さらに好ましくは 50 ~ 100 質量部で含まれることが好ましい。

【0068】

剥離剤は、剥離層 22 中に、バインダ 100 質量部に対して、0 ~ 100 質量部、好ましくは 2 ~ 50 質量部、さらに好ましくは 5 ~ 20 質量部で含まれることが好ましい。

【0069】

剥離層 22 をキャリアシート 30 の表面に形成した後、図 2A に示すように、剥離層 22 の表面に、焼成後に内部電極層 12 を構成することになる電極層 12a を所定パターンで形成する。電極層 12a の厚さは、好ましくは 0.1 ~ 5 μ m、より好ましくは 0.1 ~ 1.5 μ m 程度である。電極層 12a は、単一の層で構成してあってもよく、あるいは 2 以上の組成の異なる複数の層で構成してあってもよい。

【0070】

電極層 12a は、たとえば電極ペーストを用いる印刷法などの厚膜形成方法、あるいは蒸着、スパッタリングなどの薄膜法により、剥離層 22 の表面に形成することができる。厚膜法の 1 種であるスクリーン印刷法あるいはグラビア印刷法により、剥離層 22 の表面に電極層 12a を形成する場合には、以下のようにして行う。

【0071】

まず、電極ペーストを準備する。電極ペーストは、各種導電性金属や合金からなる導電体材料、あるいは焼成後に上記した導電体材料となる各種酸化物、有機金属化合物、またはレジネート等と、有機ビヒクルとを混練して調製する。

【0072】

電極ペーストを製造する際に用いる導体材料としては、NiやNi合金さらにはこれらの混合物を用いる。このような導体材料は、球状、リン片状等、その形状に特に制限はなく、また、これらの形状のものが混合したものであってもよい。また、導体材料の平均粒子径は、通常、0.1~2 μ m、好ましくは0.2~1 μ m程度のものを用いればよい。

【0073】

有機ビヒクルは、バインダおよび溶剤を含有するものである。バインダとしては、例えばエチルセルロース、アクリル樹脂、ポリビニルブチラール、ポリビニルアセタール、ポリビニルアルコール、ポリオレフィン、ポリウレタン、ポリスチレン、または、これらの共重合体などが例示されるが、特にポリビニルブチラールなどのブチラール系が好ましい。

【0074】

バインダは、電極ペースト中に、導体材料（金属粉末）100質量部に対して、好ましくは4~20質量部含まれる。溶剤としては、例えばテルピネオール、ブチルカルビトール、ケロシン等公知のものはいずれも使用可能である。溶剤含有量は、ペースト全体に対して、好ましくは20~55質量%程度とする。

【0075】

接着性の改善のために、電極ペーストには、可塑剤が含まれることが好ましい。可塑剤としては、フタル酸ベンジルブチル（BBP）などのフタル酸エステル、アジピン酸、燐酸エステル、グリコール類などが例示される。可塑剤は、電極ペースト中に、バインダ100質量部に対して、好ましくは10~300質量部、さらに好ましくは10~200質量部である。または、電極ペーストには、ガラス転移温度 T_g が室温以下であるアクリルバインダ（メタアクリル酸ラウリル、メタアクリル酸エチルヘキシル、アクリル酸ラウリル、アクリル酸エチルヘキシル、アクリル酸ブチルなど）を、バインダ100質量部に対して、好ましくは10~100質量部添加してある。さらに、同様に、粘着剤が、電極ペースト中に、バインダ100質量部に対して、100質量部以下添加しても良い。なお、可塑剤または粘着剤の添加量が多すぎると、電極層12aの強度が著しく低下する傾向がある。また、電極層12aの転写性を向上させるために、電極ペースト中に、

可塑剤および／または粘着剤を添加して、電極ペーストの接着性および／または粘着性を向上させることが好ましい。

【0076】

粘着剤としては、特に限定されないが、たとえばアクリル酸ブチル（BA）、アクリル酸－２－エチルヘキシル（2HEA）、メタクリル酸ラウリル（RMA）などが例示される。

【0077】

剥離層２２の表面に、所定パターンの電極ペースト層を印刷法で形成した後、またはその前に、電極層１２aが形成されていない剥離層２２の表面に、電極層１２aと実質的に同じ厚みの余白パターン層２４を形成する。余白パターン層２４は、図３Aに示すグリーンシート１０aと同様な材質で構成され、同様な方法により形成される。電極層１２aおよび余白パターン層１２aは、必要に応じて乾燥される。乾燥温度は、特に限定されないが、好ましくは７０～１２０℃であり、乾燥時間は、好ましくは５～１５分である。

【0078】

(３) 上記のキャリアシート２０および３０とは別に、図２Aに示すように、第３支持シートとしてのキャリアシート２６の表面に接着層２８が形成してある接着層転写用シートを準備する。キャリアシート２６は、キャリアシート２０および３０と同様なシートで構成される。

【0079】

接着層２８の組成は、誘電体粒子を含まない以外は、剥離層２２と同様である。すなわち、接着層２８は、バインダと、可塑剤と、離型剤とを含む。接着層２８には、グリーンシート１０aを構成する塗層と同じ誘電体粒子を含ませても良いが、誘電体粒子の粒径よりも厚みが薄い接着層を形成する場合には、誘電体粒子を含ませない方がよい。また、接着層２８に誘電体粒子を含ませる場合には、その誘電体粒子のバインダ重量に対する割合は、グリーンシートに含まれる誘電体粒子のバインダ重量に対する割合より小さいことが好ましい。

【0080】

接着層２８のためのバインダおよび可塑剤としては、剥離層２２と同じである

ことが好ましいが、異なっても良い。

【0081】

可塑剤は、接着層28中に、バインダ100質量部に対して、0～200質量部、好ましくは20～200質量部、さらに好ましくは20～100質量部で含まれることが好ましい。

【0082】

接着層28の厚みは、0.02～0.3 μ m程度が好ましい。接着層28の厚みが薄すぎると、接着力が低下し、厚すぎると、欠陥（隙間）の発生原因となる傾向にある。

【0083】

接着層28は、第3支持シートとしてのキャリアシート26の表面に、たとえばバーコート法、ダイコート法、リバースコート法、ディップコーター法、キスコーター法などの方法により形成され、必要に応じて乾燥される。乾燥温度は、特に限定されないが、好ましくは室温～80℃であり、乾燥時間は、好ましくは1～5分である。

【0084】

(4) 図2Aに示す電極層12aおよび余白パターン層24の表面に、接着層を形成するために、本実施形態では、転写法を採用している。すなわち、図2Bに示すように、キャリアシート26の接着層28を、図2Bに示すように、電極層12aおよび余白パターン層24の表面に押し付け、加熱加圧して、その後キャリアシート26を剥がすことにより、図2Cに示すように、接着層28を、電極層12aおよび余白パターン層24の表面に転写する。

【0085】

その時の加熱温度は、40～100℃が好ましく、また、加圧力は、0.2～2MPaが好ましい。加圧は、プレスによる加圧でも、カレンダーロールによる加圧でも良いが、一對のロールにより行うことが好ましい。

【0086】

その後、電極層12aを、図3Aに示すキャリアシート30の表面に形成したあるグリーンシート10aの表面に接着する。そのために、図3Bに示すよう

に、キャリアシート20の電極層12aおよび余白パターン層24を、接着層28を介して、グリーンシート10aの表面にキャリアシート20と共に押し付け、加熱加圧して、図3Cに示すように、電極層12aおよび余白パターン層24を、グリーンシート10aの表面に転写する。ただし、グリーンシート側のキャリアシート30が引き剥がされることから、グリーンシート10a側から見れば、グリーンシート10aが電極層12aおよび余白パターン層24に接着層28を介して転写される。

【0087】

この転写時の加熱および加圧は、プレスによる加圧・加熱でも、カレンダーロールによる加圧・加熱でも良いが、一對のロールにより行うことが好ましい。その加熱温度および加圧力は、接着層28を転写するときと同様である。

【0088】

図2A～図3Cに示す工程により、単一のグリーンシート10a上に、単一の所定パターンの電極層12aが形成される。電極層12aが形成されたグリーンシート10aを積層させるには、たとえば図4A～図6Cに示す工程を繰り返せばよい。なお、図4A～図6Cにおいて、図3A～図4Cに示す部材と共通する部材には、同一の符号を付し、その説明を一部省略する。

【0089】

まず、図4A～図4Cに示すように、グリーンシート10aにおける反電極層側表面（裏面）に、接着層28を転写する。その後、図5A～図Cに示すように、接着層28を介して、グリーンシート10aの裏面に電極層12aおよび余白パターン層24を転写する。

【0090】

次に、図6A～図6Cに示すように、~~接着層28~~を介して、電極層12aおよび余白パターン層24の表面にグリーンシート10aを転写する。その後は、これらの転写を繰り返せば、電極層12aおよびグリーンシート10aが交互に多数積層された積層体を得られる。

【0091】

(5) その後、この積層体を最終加圧した後、キャリアシート20を引き剥が

す。最終加圧時の圧力は、好ましくは10～200 MPaである。また、加熱温度は、40～100℃が好ましい。その後に、積層体を所定サイズに切断し、グリーンチップを形成する。このグリーンチップは、脱バインダ処理、焼成処理が行われ、そして、誘電体層を再酸化させるため、熱処理が行われる。

【0092】

脱バインダ処理は、通常の条件で行えばよいが、内部電極層の導電体材料にNiやNi合金等の卑金属を用いる場合、特に下記の条件で行うことが好ましい。

【0093】

昇温速度：5～300℃/時間、特に10～50℃/時間、
保持温度：200～400℃、特に250～350℃、
保持時間：0.5～20時間、特に1～10時間、
雰囲気：加湿したN₂とH₂との混合ガス。
焼成条件は、下記の条件が好ましい。

【0094】

昇温速度：50～500℃/時間、特に200～300℃/時間、
保持温度：1100～1300℃、特に1150～1250℃、
保持時間：0.5～8時間、特に1～3時間、
冷却速度：50～500℃/時間、特に200～300℃/時間、
雰囲気ガス：加湿したN₂とH₂との混合ガス等。

【0095】

ただし、焼成時の空気雰囲気中の酸素分圧は、 10^{-2} Pa以下、特に 10^{-2} ～ 10^{-8} Paにて行うことが好ましい。前記範囲を超えると、内部電極層が酸化する傾向にあり、また、酸素分圧があまり低すぎると、内部電極層の電極材料が異常焼結を起こし、途切れてしまう傾向にある。

【0096】

このような焼成を行った後の熱処理は、保持温度または最高温度を、好ましくは1000℃以上、さらに好ましくは1000～1100℃として行うことが好ましい。熱処理時の保持温度または最高温度が、前記範囲未満では誘電体材料の酸化が不十分なために絶縁抵抗寿命が短くなる傾向にあり、前記範囲をこえると

内部電極のNiが酸化し、容量が低下するだけでなく、誘電体素地と反応してしまい、寿命も短くなる傾向にある。熱処理の際の酸素分圧は、焼成時の還元雰囲気よりも高い酸素分圧であり、好ましくは 10^{-3} Pa \sim 1 Pa、より好ましくは 10^{-2} Pa \sim 1 Paである。前記範囲未満では、誘電体層2の再酸化が困難であり、前記範囲をこえると内部電極層3が酸化する傾向にある。そして、そのほかの熱処理条件は下記の条件が好ましい。

【0097】

保持時間：0 \sim 6時間、特に2 \sim 5時間、
冷却速度：50 \sim 500 $^{\circ}$ C/時間、特に100 \sim 300 $^{\circ}$ C/時間、
雰囲気用ガス：加湿したN₂ガス等。

【0098】

なお、N₂ガスや混合ガス等を加湿するには、例えばウェッター等を使用すればよい。この場合、水温は0 \sim 75 $^{\circ}$ C程度が好ましい。また脱バインダ処理、焼成および熱処理は、それぞれを連続して行っても、独立に行ってもよい。これらを連続して行なう場合、脱バインダ処理後、冷却せずに雰囲気を変更し、続いて焼成の際の保持温度まで昇温して焼成を行ない、次いで冷却し、熱処理の保持温度に達したときに雰囲気を変更して熱処理を行なうことが好ましい。一方、これらを独立して行なう場合、焼成に際しては、脱バインダ処理時の保持温度までN₂ガスあるいは加湿したN₂ガス雰囲気下で昇温した後、雰囲気を変更してさらに昇温を続けることが好ましく、熱処理時の保持温度まで冷却した後は、再びN₂ガスあるいは加湿したN₂ガス雰囲気に変更して冷却を続けることが好ましい。また、熱処理に際しては、N₂ガス雰囲気下で保持温度まで昇温した後、雰囲気を変更してもよく、熱処理の全過程を加湿したN₂ガス雰囲気としてもよい。

【0099】

このようにして得られた焼結体（素子本体4）には、例えばバレル研磨、サンドブラスト等にて端面研磨を施し、端子電極用ペーストを焼きつけて端子電極6, 8が形成される。端子電極用ペーストの焼成条件は、例えば、加湿したN₂とH₂との混合ガス中で600 \sim 800 $^{\circ}$ Cにて10分間 \sim 1時間程度とすることが好ましい。そして、必要に応じ、端子電極6, 8上にめっき等を行うことによりパ

ッド層を形成する。なお、端子電極用ペーストは、上記した電極ペーストと同様にして調製すればよい。

【0100】

このようにして製造された本発明の積層セラミックコンデンサは、ハンダ付等によりプリント基板上などに実装され、各種電子機器等に使用される。

【0101】

本実施形態に係る積層セラミックコンデンサの製造方法では、グリーンシート10aが破壊または変形されることなく、グリーンシート10aの表面に高精度に乾式タイプの電極層12aを容易且つ高精度に転写することが可能である。

【0102】

特に、本実施形態の製造方法では、電極層またはグリーンシートの表面に、転写法により接着層28を形成し、その接着層28を介して、電極層12aをグリーンシート10aの表面に接着する。接着層28を形成することで、電極層12aをグリーンシート10aの表面に接着させて転写する際に、高い圧力や熱が不要となり、より低圧および低温での接着が可能になる。したがって、グリーンシート10aが極めて薄い場合でも、グリーンシート10aが破壊されることはなく、電極層12aおよびグリーンシート10aを良好に積層することができ、短絡不良なども発生しない。

【0103】

また、たとえば接着層28の接着力を、剥離層22の粘着力よりも強くし、しかも、剥離層22の粘着力を、グリーンシート10aとキャリアシート30との粘着力よりも強くすることなどにより、グリーンシート10a側のキャリアシート30を選択的に容易に剥離することができる。

【0104】

さらに、本実施形態では、電極層12aまたはグリーンシート10aの表面に接着層28をダイレクトに塗布法などで形成せずに、転写法により形成することから、接着層28の成分が電極層12aまたはグリーンシート10aに染み込むことがないと共に、極めて薄い接着層28の形成が可能になる。たとえば接着層28の厚みは、0.02～0.3μm程度に薄くすることができる。接着層28

の厚みは薄くとも、接着層 28 の成分が電極層 12 a またはグリーンシート 10 a に染み込むことがないことから、接着力は十分であり、しかも、電極層 12 a またはグリーンシート 10 a の組成に悪影響を与えるおそれがない。

【0105】

なお、本発明は、上述した実施形態に限定されるものではなく、本発明の範囲内で種々に改変することができる。

【0106】

たとえば、本発明の方法は、積層セラミックコンデンサの製造方法に限らず、その他の内部電極を持つ電子部品の製造方法としても適用することが可能である。

【0107】

以下、本発明をさらに詳細な実施例に基づき説明するが、本発明はこれら実施例に限定されない。

実施例 1

【0108】

まず、下記の各ペーストを準備した。

グリーンシート用ペースト（余白パターン用ペーストも同じ）

【0109】

BaTiO₃ 粉末（BT-02／堺化学工業（株））と、MgCO₃、MnCO₃、(Ba_{0.6}Ca_{0.4})SiO₃ および希土類（Gd₂O₃、Tb₄O₇、Dy₂O₃、Ho₂O₃、Er₂O₃、Tm₂O₃、Yb₂O₃、Lu₂O₃、Y₂O₃）から選択された粉末とを、ボールミルにより 16 時間、湿式混合し、乾燥させることにより誘電体材料とした。これら原料粉末の平均粒径は 0.1～1 μm であった。

【0110】

(Ba_{0.6}Ca_{0.4})SiO₃ は BaCO₃、CaCO₃ および SiO₂ をボールミルにより、16 時間、湿式混合し、乾燥後に 1150°C にて空气中で焼成したものをボールミルにより、100 時間湿式粉碎して作製した。

【0111】

誘電体材料をペースト化するために、有機ビヒクルを誘電体材料に加え、ボ-

ルミルで混合し、誘電体グリーンシート用ペーストを得た。有機ビヒクルは、誘電体材料 100 質量部に対して、バインダとしてポリビニルブチラール：6 質量部、可塑剤としてフタル酸ビス（2エチルヘキシル）（DOP）：3 質量部、酢酸エチル：55 質量部、トルエン：10 質量部、剥離剤としてパラフィン：0.5 質量部の配合比である。

剥離層用ペースト

【0112】

前記の誘電体グリーンシート用ペーストをエタノール／トルエン（55／10）によって重量比で2倍に希釈したものを剥離層用ペーストとした。

接着層用ペースト

【0113】

誘電体粒子および剥離剤を入れない以外は同様な前記の誘電体グリーンシート用ペーストを、トルエンによって重量比で4倍に希釈したものを接着層用ペーストとした。

内部電極用ペースト（転写される電極層用ペースト）

【0114】

次に、下記に示される配合比にて、3本ロールにより混練し、スラリー化して内部電極用ペーストとした。すなわち、すなわち、平均粒径が $0.4\mu\text{m}$ のNi粒子100質量部に対して、有機ビヒクル（バインダとしてのポリビニルブチラール樹脂8質量部をターピネオール92質量部に溶解したもの）40質量部およびターピネオール10質量部を加え、3本ロールにより混練し、スラリー化して内部電極用ペーストとした。

余白パターン層用印刷ペーストの作製

【0115】

セラミック粉末および副成分添加物として、グリーンシート用ペースト用に用いたものと同じものを、同じ配合比となるように用意した。

【0116】

セラミック粉末および副成分添加物（150g）に、エステル系重合体の分散液（1.5g）と、テルピネオール（5g）と、アセトン（60g）と、可塑剤

としてフタル酸ジオクチル（5 g）とを加えて、4時間混合した。次に、この混合液に、積水化学社製のBH6（重合度：1450、ブチラール化度：69モル%±3%のポリビニルブチラール樹脂）の8%ラッカー（ラッカー全量に対して、ポリビニルブチラールが8質量%、テルピネオールが92質量%）を、120 gの量で加えて16時間混合した。その後、余剰溶剤のアセトンを除去し、粘度調整としてテルピネオールを40～100 g加えることでペーストを作製した。

グリーンシートの形成、接着層および電極層の転写

【0117】

まず、上記の誘電体グリーンシート用ペーストを用いて、PETフィルム（第2支持シート）上に、ワイヤーバーコーターを用いて、厚み1.0 μm のグリーンシートを形成した。次に、それとは別のPETフィルム（第1支持シート）上に、剥離層を形成するために、上記の剥離層用ペーストを、ワイヤーバーコーターにより塗布乾燥させて0.2 μm の剥離層を形成した。

【0118】

剥離層の表面に、電極層12aおよび余白パターン層24を形成した。電極層12aは、上記の内部電極用ペーストを用いた印刷法により、1.2 μm の厚みで形成した。余白パターン層24は、上記の余白パターン層用ペーストを用いた印刷法により、1.2 μm の厚みで形成した。

【0119】

また、別のPETフィルム（第3支持シート）の上に、接着層28を形成した。接着層28は、上記の接着層用ペーストを用いワイヤーバーコーターにより、0.1 μm の厚みで形成した。

【0120】

まず、電極層12aおよび余白パターン層24の表面に、図2に示す方法で接着層28を転写した。転写時には、一定のロールを用い、その加圧力は、1 MPa、温度は、80°Cであり、転写は、良好に行えることが確認できた。

【0121】

次に、図3に示す方法で、接着層28を介してグリーンシート10aの表面に内部電極層12aおよび余白パターン層24を接着（転写）した。転写時には、

一對のロールを用い、その加圧力は、1 MP a、温度は、80° Cであり、転写は、良好に行えることが確認できた。

【0122】

次に、図4～図6に示す方法で、次々に、内部電極層12aおよびグリーンシート10aを積層し、最終的に、5層の内部電極層12aの積層が可能であった。

【0123】

同じ20個の試料について、それぞれ転写を行い、転写された電極層の欠けやピンホールが無く、グリーンシートの破壊がなかったものの割合（良品率）を測定し、95%以上を◎と判断し、60～95%を○と判断し、60%以下を×と判断した。結果を表1に示す。なお、良品率の判断に際しては、支持シート（PETシート）の変形も判断し、変形したものは、不良と判断した。

【0124】

【表1】

表1

	加圧力 (MPa)	加圧温度 (° C)	グリーン シート 厚み (μ m)	接着層膜 厚 (μ m)	転写性	良品率 n=20(%)
実施例1	1	80	1.0	0.1	◎	100
実施例2	0.2	80	1.0	0.1	○	65
実施例2	0.5	80	1.0	0.1	◎	95
実施例2	2	80	1.0	0.1	◎	100
実施例2	5	80	1.0	0.1	○	90
実施例2	10	80	1.0	0.1	○	90
実施例2	15	80	1.0	0.1	○	80
実施例3	0.5	40	1.0	0.1	○	65
実施例3	0.5	50	1.0	0.1	○	80
実施例3	0.5	60	1.0	0.1	◎	95
実施例3	0.5	70	1.0	0.1	◎	100
実施例3	0.5	90	1.0	0.1	◎	95
実施例3	0.5	100	1.0	0.1	○	85
実施例3	1	120	1.0	0.1	×	50
比較例2	15	100	1.0	0.1	×	0
実施例4	1	80	1.0	0.1	○	75
実施例5	1	80	1.0	0.1	○	65
実施例6	1	80	1.0	0.1	○	65
実施例7	1	80	1.0	0.01	×	10
実施例7	1	80	1.0	0.05	○	60
実施例7	1	80	1.0	0.3	◎	100
実施例7	1	80	1.0	0.5	◎	100

*1

*1: 30層の積層・焼成後に焼結体に割れが観察された。

実施例 2

【0125】

転写時の加圧力を、0.2～1.5 MPaの範囲で変化させた以外は、実施例1と同様にして、グリーンシート10aの表面に内部電極層12aおよび余白パターン層24を接着（転写）した。実施例1と同様にして、転写性の評価を行った。結果を表1に示す。

【0126】

表1に示すように、転写時の加圧力は、0.2～1.5 MPa、さらに好ましくは0.2～6 MPa、特に好ましくは1～3 MPaであることが確認できた。

実施例 3

【0127】

転写時の加熱温度を、40～120°Cの範囲で変化させた以外は、実施例1と同様にして、グリーンシート10aの表面に内部電極層12aおよび余白パターン層24を接着（転写）した。実施例1と同様にして、転写性の評価を行った。結果を表1に示す。

【0128】

表1に示すように、転写時の温度は、好ましくは40～100°C程度、さらに好ましくは90°C以下60度以上であることが確認できた。

比較例 1

【0129】

接着層28を形成しない以外は、実施例1と同様にして、グリーンシート10aの表面に内部電極層12aおよび余白パターン層24を接着（転写）した。

【0130】

同じ20個の試料について、転写が全く出来ず、剥がれてしまった。

比較例 2

【0131】

接着層28を形成せず、グリーンシート10aの表面に内部電極層12aおよび余白パターン層24を接着（転写）する時の加圧力を15MPa、その温度を100°Cとした以外は、実施例1と同様にして、グリーンシート10aの表面に内部電極層12aおよび余白パターン層24を接着（転写）した。

【0132】

実施例1と同様にして転写性の評価をした結果を表1に示す。表1に示すように、接着層28を形成しない場合には、加圧力を上げても転写性が悪いことが確認された。

比較例 3

【0133】

接着層28を、電極層12aおよび余白パターン層24の表面に、ワイヤーパターンにより、直接に0.1μmの厚みで形成した以外は、実施例1と同様

にして、グリーンシート10aの表面に内部電極層12aおよび余白パターン層24を接着（転写）した。

【0134】

接着層の成分が電極層またはグリーンシートに染み込み、表面の接着性改善出来なくなることから、転写ができなかった。すなわち、転写方法以外の方法で接着層を形成しても、転写性は改善できないことが確認された。

実施例4

【0135】

接着層用ペーストのバインダ樹脂を、アクリル樹脂に置き換えた以外は、実施例1と同様にして、グリーンシート10aの表面に内部電極層12aおよび余白パターン層24を接着（転写）した。

【0136】

実施例1と同様にして転写性の評価をした結果を表1に示す。表1に示すように、実施例1より多少劣るが、良好な転写性が得られることが確認できた。

実施例5

【0137】

電極層用ペーストのバインダ樹脂を、エチルセルロース樹脂に置き換えた以外は、実施例1と同様にして、グリーンシート10aの表面に内部電極層12aおよび余白パターン層24を接着（転写）した。

【0138】

実施例1と同様にして転写性の評価をした結果を表1に示す。表1に示すように、実施例1より多少劣るが、良好な転写性が得られることが確認できた。

実施例6

【0139】

余白層用ペーストのバインダ樹脂を、エチルセルロース樹脂に置き換えた以外は、実施例1と同様にして、グリーンシート10aの表面に内部電極層12aおよび余白パターン層24を接着（転写）した。

【0140】

実施例1と同様にして転写性の評価をした結果を表1に示す。表1に示すよう

に、実施例 1 より多少劣るが、良好な転写性が得られることが確認できた。

実施例 7

【0141】

接着層の厚みを $0.01 \sim 0.5 \mu\text{m}$ と変化させた以外は、実施例 1 と同様にして、グリーンシート 10a の表面に内部電極層 12a および余白パターン層 24 を接着（転写）した。

【0142】

実施例 1 と同様にして転写性の評価をした結果を表 1 に示す。なお、表 1 において、転写法による接着層の厚みを $0.5 \mu\text{m}$ とした場合には、転写性は良好であったが、30 層に積層して焼成した後には、焼成体に割れが観察された。これに対して、 $0.3 \mu\text{m}$ 以下の接着層の場合には、30 層に積層して焼成した後は、焼結体に割れは観察されなかった。

【0143】

これらの結果から、表 1 に示すように、転写法により形成される接着層の厚みは、好ましくは、 $0.02 \sim 0.3 \mu\text{m}$ 、さらに好ましくは $0.1 \sim 0.3 \mu\text{m}$ であることが確認できた。

請 求 の 範 囲

1. 第1支持シートの表面に、剥離層を形成する工程と、
前記剥離層の表面に電極層を形成する工程と、
前記電極層を、グリーンシートの表面に押し付け、前記電極層を前記グリーンシートの表面に接着する工程と、
前記電極層が接着されたグリーンシートを積層し、グリーンチップを形成する工程と、
前記グリーンチップを焼成する工程と、を有する内部電極を持つ電子部品の製造方法であって、
前記電極層を、前記グリーンシートの表面に押し付ける前に、前記電極層の表面または前記グリーンシートの表面に、接着層を転写法により形成することを特徴とする内部電極を持つ電子部品の製造方法。

2. 前記グリーンチップを形成するために、前記電極層が接着されたグリーンシートの反電極層側表面に、転写法により形成された接着層を介して、接着すべき別の電極層を押し付けて電極層を接着し、その電極層を、転写法により形成された接着層を介して、別のグリーンシートに押し付けて接着することを繰り返すことを特徴とする請求項1に記載の内部電極を持つ電子部品の製造方法。

3. 前記グリーンチップを形成するために、前記電極層が接着されたグリーンシートの電極層側表面に、転写法により形成された接着層を介して、接着すべき別のグリーンシートを押し付けてグリーンシートを接着し、そのグリーンシートに、転写法により形成された接着層を介して、別の電極層を押し付けて接着することを繰り返すことを特徴とする請求項1に記載の内部電極を持つ電子部品の製造方法。

4. 前記グリーンシートは、第2支持シートの表面に剥離可能に形成され、前記グリーンシートの表面に前記電極層が接着された後には、前記第2支持シートは、前記グリーンシートの表面から剥離されることを特徴とする請求項1～3のいずれかに記載の内部電極を持つ電子部品の製造方法。

5. 前記接着層は、最初に第3支持シートの表面に剥離可能に形成され、前記グリーンシートの表面または前記電極層の表面に押し付けられて接着されることを特徴とする請求項1～4のいずれかに記載の内部電極を持つ電子部品の製造方法。

6. 前記接着層の厚みが0.02～0.3 μm である請求項1～5のいずれかに記載の内部電極を持つ電子部品の製造方法。

7. 前記剥離層の表面に前記電極層が所定パターンで形成され、電極層が形成されていない剥離層の表面には、前記電極層と実質的に同じ厚みの余白パターン層が形成される請求項1～6のいずれかに記載の内部電極を持つ電子部品の製造方法。

8. 前記余白パターン層が、前記グリーンシートを構成する誘電体と実質的に同じ誘電体を含む請求項7に記載の内部電極を持つ電子部品の製造方法。

9. 前記余白パターン層が、前記グリーンシートと実質的に同じバインダを含む請求項7または8に記載の内部電極を持つ電子部品の製造方法。

10. 前記剥離層は、前記グリーンシートを構成する誘電体と実質的に同じ誘電体を含むことを特徴とする請求項1～9のいずれかに記載の内部電極を持つ電子部品の製造方法。

11. 前記剥離層は、前記グリーンシートに含まれるバインダ樹脂と実質的に同じバインダ樹脂を含むことを特徴とする請求項10に記載の内部電極を持つ電子部品の製造方法。

12. 前記接着層は、前記グリーンシートに含まれるバインダ樹脂と実質的に同じバインダ樹脂を含むことを特徴とする請求項1～11のいずれかに記載の内部電極を持つ電子部品の製造方法。

13. 前記電極層は、前記グリーンシートに含まれるバインダ樹脂と実質的に同じバインダ樹脂を含むことを特徴とする請求項1～12のいずれかに記載の内部電極を持つ電子部品の製造方法。

14. 前記バインダ樹脂が、ブチラール系樹脂を含むことを特徴とする請求項9, 11～13のいずれかに記載の内部電極を持つ電子部品の製造方法。

15. 前記グリーンシートの厚みが3 μm 以下であることを特徴とする

請求項 1 ～ 1 4 のいずれかに記載の内部電極を持つ電子部品の製造方法。

1 6 . 前記剥離層の厚みが前記電極層の厚み以下であることを特徴とする請求項 1 ～ 1 5 のいずれかに記載の内部電極を持つ電子部品の製造方法。

1 7 . 前記電極層を前記グリーンシートの表面に接着する際の圧力が 0 . 2 ～ 1 5 MPaであることを特徴とする請求項 1 ～ 1 6 のいずれかに記載の内部電極を持つ電子部品の製造方法。

1 8 . 前記電極層を前記グリーンシートの表面に接着する際の加圧温度が 4 0 ～ 1 0 0 ° Cであることを特徴とする請求項 1 ～ 1 7 のいずれかに記載の内部電極を持つ電子部品の製造方法。

FIG. 1

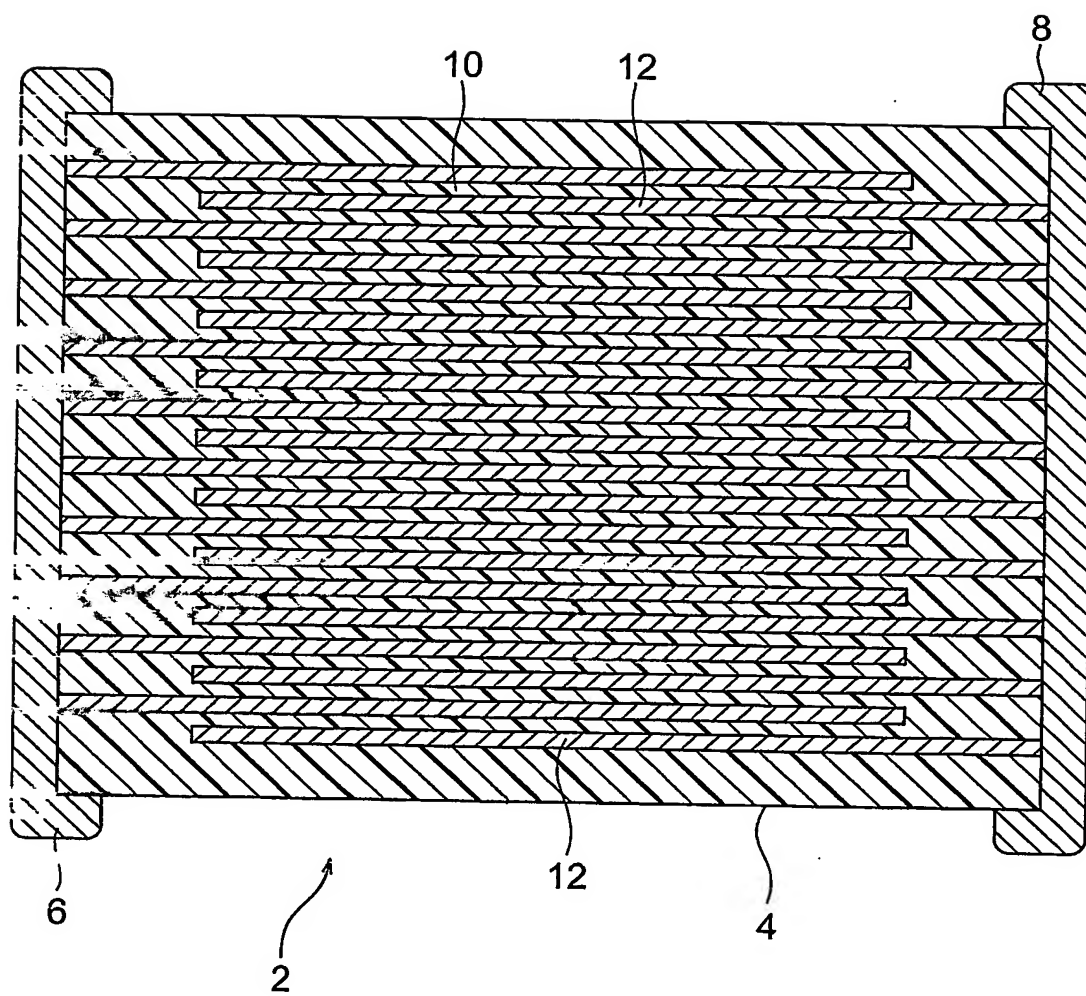


FIG.2A

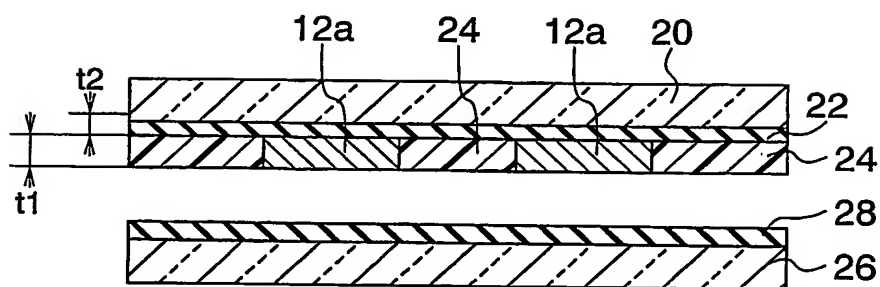


FIG.2B

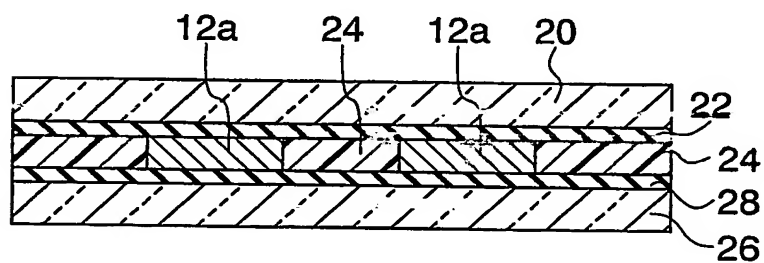


FIG.2C

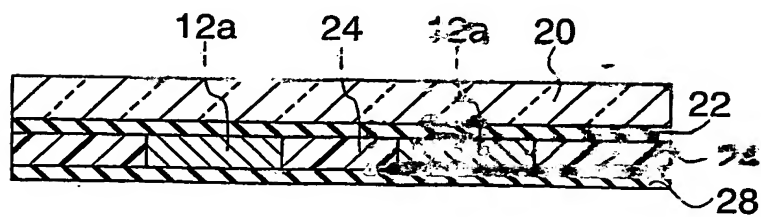


FIG.3A

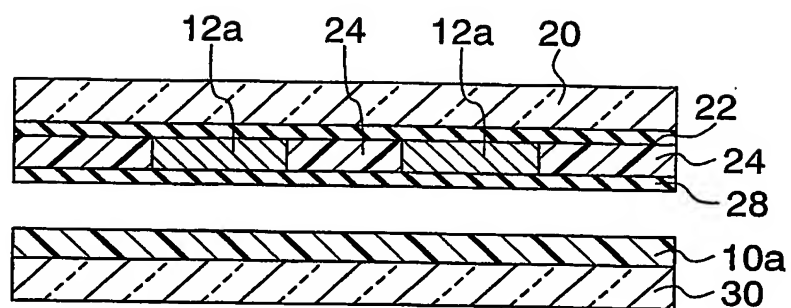


FIG.3B

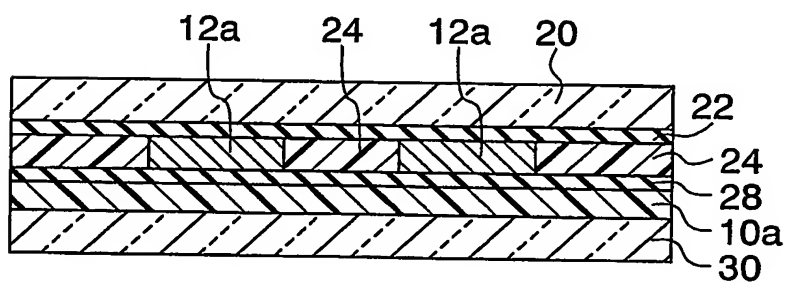


FIG.3C

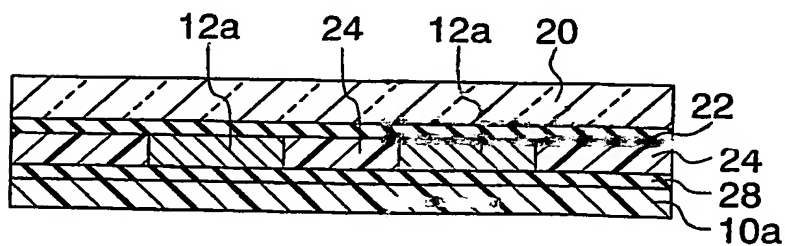


FIG.4A

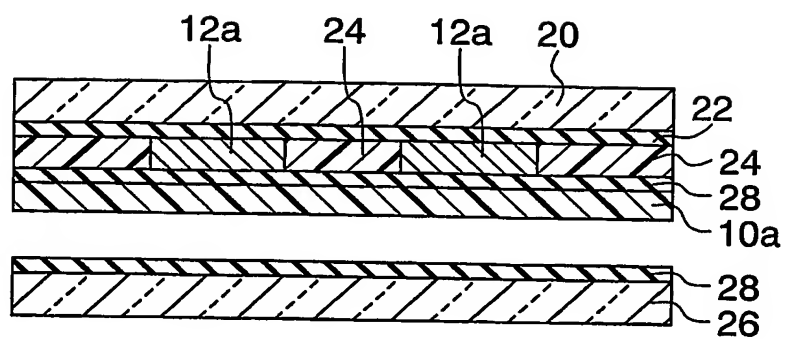


FIG.4B

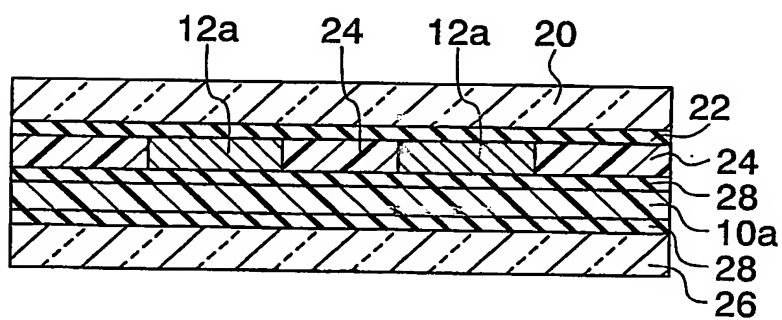


FIG.4C

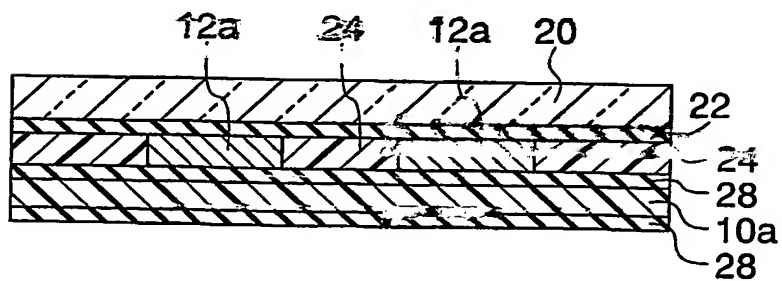


FIG.5A

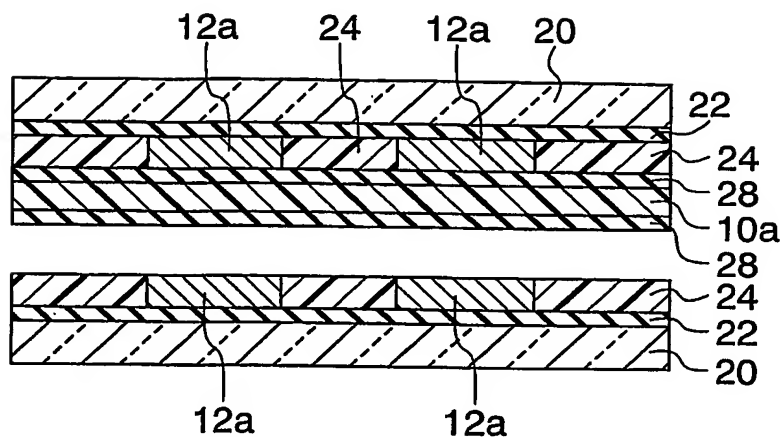


FIG.5B

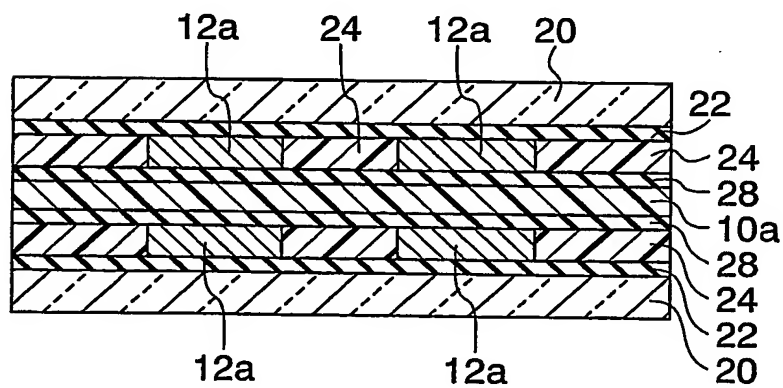


FIG.5C

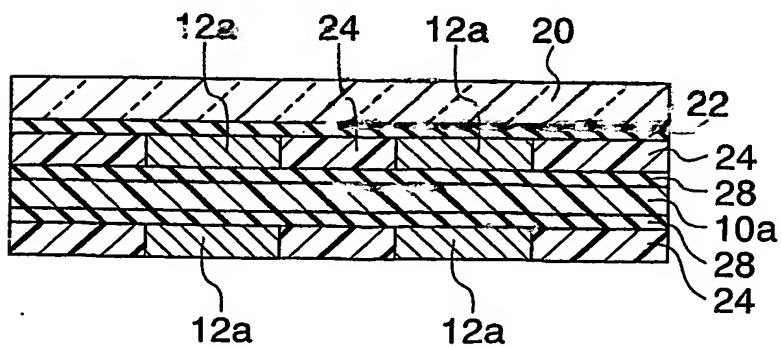


FIG.6A

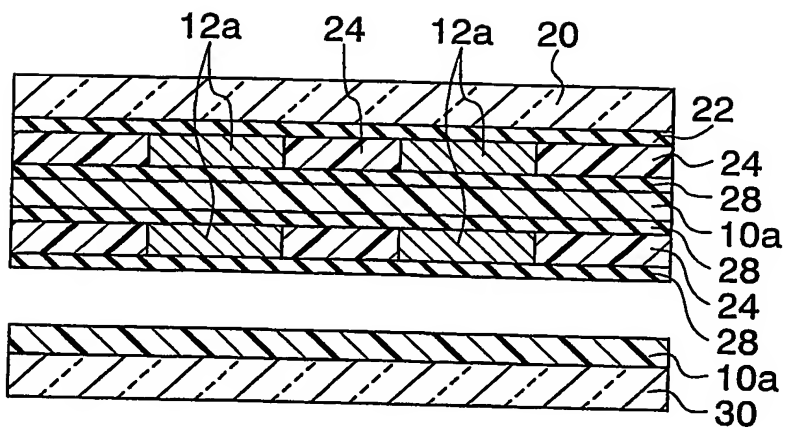


FIG.6B

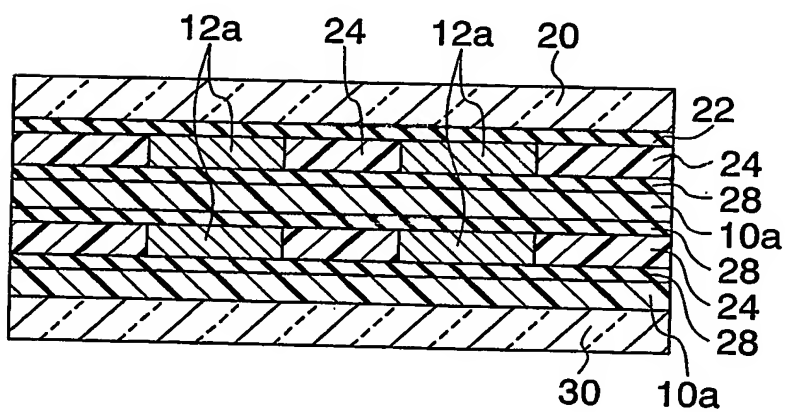
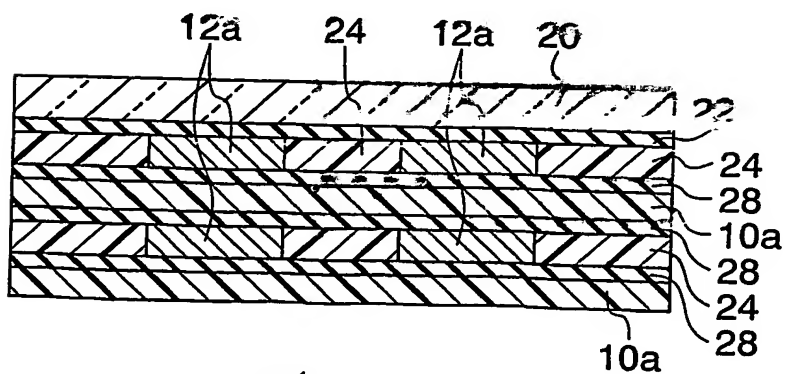


FIG.6C



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP03/17010

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
Int.Cl⁷ H01G4/30, H01G4/12

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
Int.Cl⁷ H01G4/30, H01G4/12

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched
Jitsuyo Shinan Koho 1922-1996 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2004
Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2004 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2004

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y.	JP 11-238646 A (TDK Corp.), 31 August, 1999 (31.08.99), Full text: Figs. 1 to 3 & EP 923094 A2 & US 6550117 B	1-18
Y	JP 2002-203709 A (Matsushita Electric Industrial Co., Ltd.), 19 July, 2002 (19.07.02), Pub. No. [0025] (Family: none)	1-18
Y.	JP 3-250612 A (NEC Corp.), 08 November, 1991 (08.11.91), Page 4, upper left column, line 14 to upper right column, line 7; Fig. 1 (Family: none)	4

☒ Documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
"E" earlier document published on or after the international filing date
"T" document which throws doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"&" document member of the same patent family

Date of international search
06 April, 2004 (06.04.04)

Date of mailing of the international search report
20 April, 2004 (20.04.04)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP03/17010

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2002-260954 A (TDK Corp.), 13 September, 2002 (13.09.02), Par. No. [0054]; Fig. 6 (Family: none)	6
Y	JP 8-153646 A (Mitsubishi Materials Corp.), 11 June, 1996 (11.06.96), Par. No. [0012]; Figs. 1 to 3 (Family: none)	7-9
Y	JP 6-232000 A (Matsushita Electric Industrial Co., Ltd.), 19 August, 1994 (19.08.94), Par. Nos. [0011], [0015] (Family: none)	12-14
Y	JP 2002-216540 A (Matsushita Electric Industrial Co., Ltd.), 02 August, 2002 (02.08.02), Par. No. [0011] (Family: none)	13
Y	JP 2002-361618 A (Nitto Kohki Co., Ltd.), 18 December, 2002 (18.12.02), Par. No. [0046]; Figs. 3 to 5 & CN 1374668 A & US 2002/164469 A1	15
Y	JP 1-151218 A (Murata Mfg. Co., Ltd.), 14 June, 1989 (14.06.89), Page 2, upper right column, line 13 to lower left column, line 9; Figs. 1 to 3 (Family: none)	17, 18

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ H01G 4/30, H01G 4/12

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ H01G 4/30, H01G 4/12

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1922-1996年

日本国公開実用新案公報 1971-2004年

日本国登録実用新案公報 1994-2004年

日本国実用新案登録公報 1996-2004年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y	JP 11-238646 A (ティーディーケイ株式会社) 1999. 08. 31, 全文, 図1-3 & EP 923094 A2 & US 6550117 B	1-18
Y	JP 2002-203709 A (松下電器産業株式会社) 2002. 07. 19, 段落番号【0025】 (ファミリーなし)	1-18
Y	JP 3-250612 A (日本電気株式会社) 1991. 11. 08, 第4頁左上欄第14行-右上欄第7行, 第1図 (ファミリーなし)	4

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」 国際出願の前に出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献

「O」 公報、特許、使用、展示等に言及する文献

「T」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

06. 04. 2004

国際調査報告の発送日

20. 4. 2004

国際調査機関の名称及び住所

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号 100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

山田 正文

5R 3387

電話番号 03-3581-1101 内線 3565

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y	JP 2002-260954 A (ティーディーケイ株式会社) 2002. 09. 13, 段落番号【0054】, 図6 (ファミリーなし)	6
Y	JP 8-153646 A (三菱マテリアル株式会社) 1996. 06. 11, 段落番号【0012】, 図1-3 (ファミリーなし)	7-9
Y	JP 6-232000 A (松下電器産業株式会社) 1994. 08. 19, 段落番号【0011】, 【0015】 (ファミリーなし)	12-14
Y	JP 2002-216540 A (松下電器産業株式会社) 2002. 08. 02, 段落番号【0011】 (ファミリーなし)	13
Y	JP 2002-361618 A (日東電工株式会社) 2002. 12. 18, 段落番号【0046】, 図3-5 & CN 1374668 A & US 2002/164469 A1	15
Y	JP 1-151218 A (株式会社村田製作所) 1989. 06. 14, 第2頁右上欄第13行-左下欄第9行, 第1-3図 (ファミリーなし)	17, 18

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☒ FADED TEXT OR DRAWING
- ☒ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☒ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.